

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-240233

(43) 公開日 平成 7 年(1995) 9 月12 日

(51) Int. Cl. <sup>6</sup>

H01M 10/40

4/02

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

B

B

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平6-28404

(22) 出願日 平成 6 年(1994) 2 月25 日

(71) 出願人 000001203

新神戸電機株式会社

東京都新宿区西新宿 2 丁目 1 番 1 号

(71) 出願人 000206901

大塚化学株式会社

大阪府大阪市中央区大手通 3 丁目 2 番27号

(72) 発明者 東本 晃二

東京都新宿区西新宿 2 丁目 1 番 1 号 新神

戸電機株式会社内

(72) 発明者 弘中 健介

東京都新宿区西新宿 2 丁目 1 番 1 号 新神

戸電機株式会社内

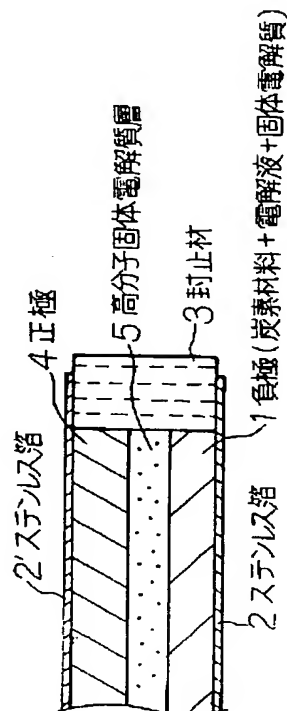
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 高分子固体電解質リチウム二次電池

(57) 【要約】

【目的】 高分子固体電解質リチウム二次電池において、実用的な放電容量と優れた充放電サイクル特性を合わせ持つことで、これまでにない全固体リチウム二次電池としての高信頼性と実用性を実現する。

【構成】 正極 4 と負極 1 の間に高分子固体電解質層 5 を有する高分子固体電解質リチウム二次電池であって、前記負極 1 は炭素材料と固体電解質と電解液とを含むものであり、該電解液はエチレンカーボネートを含むものである。



## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】正極と負極の間に高分子固体電解質層を有する高分子固体電解質リチウム二次電池であって、前記負極は炭素材料と固体電解質と電解液とを含むものであり、該電解液はエチレンカーボネートを含むものであることを特徴とする高分子固体電解質リチウム二次電池。

【請求項 2】正極の活物質にリチウム塩を含むことを特徴とする請求項 1 記載の高分子固体電解質リチウム二次電池。

【請求項 3】負極の炭素材料がリチウム含有炭素材料であることを特徴とする請求項 1 記載の高分子固体電解質リチウム二次電池。

【請求項 4】高分子固体電解質層はメトキシオリゴエチレンオキシポリホスファゼンであることを特徴とする請求項 1 記載の高分子固体電解質リチウム二次電池。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、実用的な放電容量を確保し、充放電サイクル特性に優れた高分子固体電解質リチウム二次電池に関する。

## 【0002】

【従来の技術】従来、リチウム二次電池は有機電解液を用いるために液漏れの可能性があり、エレクトロニクスレベルの高い信頼性を実現することは困難であった。しかし、電解液を固体にするいわゆる固体電解質を用いることで高信頼性が期待できる全固体リチウム二次電池が可能となり、これまでに種々研究開発され現在注目されている。固体電解質は大きく分けて無機系と高分子系とがあるが、活物質との密着性、柔軟性及び分子設計の自由度の幅が大きいことなどから高分子固体電解質が有望視されている。

【0003】一方、リチウム二次電池は、負極活物質にリチウムを用いるために高いエネルギーを有するが、金属リチウムを用いた場合、充放電の繰返しに伴い負極リチウムの針状析出（デンドライトの生成）が起こり、この針状析出リチウムがセパレータを突き破って正極に到達するため、内部短絡を起こして電池性能を著しく低下させる。またこの内部短絡により過大な電流が流れて電池温度の異常上昇を招くために有機電解液が揮発し、これによる電池内圧が上昇して最悪の場合、電池の破裂、爆発を引き起こす。

【0004】このような負極リチウムの針状析出の問題を解決するために、金属リチウムを用いない材料として、充放電に伴ってリチウムの収容・放出が可能な負極のリチウム保持体にリチウム炭素を用いることが提案され、優れた充放電特性を示している。特に、炭素材料は高い結晶構造のもので、電解液に主としてエチレンカーボネートが用いられることで高いエネルギー密度を得ている。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】そこで、高分子固体電解質リチウム二次電池の場合において充放電特性を更に向上させるために、負極に炭素材料を用いた高分子固体電解質リチウム二次電池を作製し、充放電試験を行ったところ、僅かな容量しか得られなかった。一方、高分子固体電解質の代わりに非水電解液を用いた場合では、正極活物質、炭素材料、負極活物質とも高分子固体電解質電池の場合と同じ材料にしたにも拘らず、高い容量が確保できた。このため、負極に炭素材料を用いた高分子固体電解質リチウム二次電池の場合に、正極、負極のどちらに問題があるのか調べた結果、負極の炭素材料にはリチウムがほとんど収容されていないことがわかった。原因は現在のところ明確ではないが、高分子固体電解質から炭素材料にリチウムイオンをスムーズに受け渡しできないためと推測している。このように、負極に炭素材料を用いた高分子固体電解質リチウム電池は実用的な容量で使用することができないという課題があった。本発明は、負極に炭素材料を用いた高分子固体電解質リチウム二次電池において、実用的な放電容量を確保し、かつ優れた充放電サイクル特性を得ることを目的とする。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決するために、本発明は、正極と負極の間に高分子固体電解質層を有する高分子固体電解質リチウム二次電池であって、前記負極は炭素材料と固体電解質と電解液とを含むものであり、該電解液にエチレンカーボネートを含むものであることを特徴とするものである。

## 【0007】

【作用】不明な点が多いが、リチウムを負極の炭素材料に収容・放出させるのにエチレンカーボネートが何らかの媒体として働いていると考えられるため、炭素材料を用いた負極中に固体電解質とエチレンカーボネートを含む電解液とが存在することにより、高分子固体電解質層と負極の炭素材料との間でリチウムイオンをスムーズに受け渡しができるものと推測する。このように、負極中に炭素材料と固体電解質とエチレンカーボネートを含む電解液とを組合せることにより、高分子固体電解質リチウム二次電池において、実用的な放電容量と優れた充放電サイクル特性を合わせ持つことで、これまでにない全固体リチウム二次電池としての高信頼性と実用性を実現できる。

## 【0008】

## 【実施例】

（実施例 1）図 1 に電池構造を示している。負極 1 の作製方法を説明する。負極活物質となる炭素材料の人造黒鉛粉末とポリフッ化ビニリデン粉末とを 90 : 10 (wt %) の割合で混合し、N-メチルピロリドンと混練してペースト状にする。この黒鉛は c 軸方向の結晶子  $L_c$  (002)、a 軸方向の結晶子  $L_a$  (110) とともに 1000 オングストローム以上ある結晶性の高い試料であることがわかって

いる。このペーストを負極集電体兼外装としてのステンレス箔 2 (5×5cm, 厚み 20 μm) の周縁に封止部の糊しろを残して、ステンレス箔 2 の中央部に 4×4cm の寸法で塗布し、その後 200℃で真空乾燥を行ってステンレス箔 2 に炭素材料を固着させ、水分を除去した。この後の作業は全てドライボックス内で行った。

【0009】次にポリオレフィン系の樹脂からなる封止材 3 をステンレス箔 2 の周縁の封止部に熱溶着させ、エチレンカーボネート(EC) とジエチレンカーボネート(DEC) とを 75 : 25 (vol%) で混ぜた溶液に 1M の LiClO<sub>4</sub> を溶かした電解液(EC/DEC電解液) の数滴をマイクロシリンジで炭素材料に含浸させた。その上に、固体電解質のメトキシオリゴエチレンオキシポリホスファゼン(MEP) が 1, 2-ジメトキシエタン(DME) に分散している溶液(MEP/DME溶液) を塗布し、DME を揮発させる。これにより、炭素材料と EC/DEC 電解液と MEP 固体電解質からなる負極 1 を作製した。また、MEP/DME 溶液に EC/DEC 電解液を先に添加しておき、これを塗布してもよい。一方、炭素材料も EC が添加された MEP/DME 溶液にあらかじめ適量混合しておき、これをステンレス箔 2 に塗布して MEP を固体電解質としてだけでなく結着剤としての作用もさせた負極は更に望ましい。

【0010】次いで、正極 4 の作製方法を説明する。LiCoO<sub>2</sub> 粉末とカーボンブラックを 85 : 15 (wt%) の割合で混ぜて真空乾燥した後、MEP/DME 溶液と混合して DME を揮発させて混練し、これを正極集電体兼外装としてのステンレス箔 2' にロールプレスでシート状に貼り付けて作った。この正極 4 上に MEP/DME 溶液を塗布して、高分子固体電解質層 5 を形成させた。この正極 4 と先の負極 1 とを、ステンレス箔 2, 2' を封止材 3 に溶着することにより貼り合わせて高分子固体電解質リチウム二次電池とした。

【0011】(比較例 1) 負極に EC/DEC 電解液を含浸させない場合は実施例 1 と同様に作製した。

【0012】(従来例) 負極に金属リチウム板を使用し、正極と高分子固体電解質層は実施例 1 と同様に作製した。

【0013】これらの電池について、25 μA/cm<sub>2</sub> の電流密度で 4.2V まで充電し、同じ電流密度で 2.8V まで放電した初回の放電特性を図 2 に、またこの条件での充放電サイクル特性を図 3 に示す。これより、実施例 1 と従来例は初回の放電特性に大差なく、比較例に比べて高い放電容量を示した。しかし、サイクル特性は実施例 1 のみが高い容量を維持しつつサイクル寿命が長かった。

【0014】(実施例 2) 正極の活物質に Li イオンを含まない材料の場合(例えば V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, MnO<sub>2</sub> 等) でも、以下のように高分子固体電解質リチウム二次電池を作製できる。負極 1 の作製方法を説明する。負極活物質となる炭素材料の天然黒鉛粉末とポリフッ化ビニリデン粉末

とを 90 : 10 (wt%) の割合で混合し、N-メチルピロリドンと混練してペースト状にする。この黒鉛も c 軸方向の結晶子 Lc(002)、a 軸方向の結晶子 La(110) とも 1000 オングストローム以上ある結晶性の高い試料であることがわかっている。このペーストを負極集電体兼外装としてのステンレス箔 2 (5×5cm, 厚み 20 μm) の周縁に封止部の糊しろを残して、ステンレス箔 2 の中央部に 4×4cm の寸法で塗布し、その後 200℃で真空乾燥を行い、ステンレス箔 2 に炭素材料を固着させ、水分を除去した。この後の作業は全てドライボックス内で行った。

【0015】次に EC/DEC 電解液がたっぷり入ったビーカーに、ステンレス箔 2 に固着した炭素材料を浸漬して、対極にリチウム金属をステンレスメッシュに固定した電極を用い、この電極間に電流を流して炭素材料にリチウムが収容される還元反応を起こす。電極間の電圧が 0V になるまで還元反応を行い、その後取り出して DEC で洗浄する。その次にポリオレフィン系の樹脂からなる封止材 3 をステンレス箔 2 の周縁の封止部に熱溶着させ、EC/DEC 電解液の数滴をマイクロシリンジで炭素材料に含浸させた。その上に、MEP/DME 溶液を塗布し、DME を揮発させる。これにより、リチウム含有炭素材料と EC/DEC 電解液と MEP 固体電解質からなる負極 1 を作製した。

【0016】次いで、正極 4 の作製方法を説明する。正極活物質に V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 粉末を用いて、導電助剤の黒鉛粉末と 80 : 20 (wt%) の割合で混合し、真空乾燥した後に MEP/DME 溶液と混練する。DME が揮発した後、これを正極集電体兼外装としてのステンレス箔 2' にロールプレスでシート状に貼り付け、この正極 4 上に MEP/DME 溶液を塗布して、高分子固体電解質層 5 を形成させた。この正極 4 と先の負極 1 とを、ステンレス箔 2, 2' を封止材 3 に溶着することにより貼り合わせて高分子固体電解質リチウム二次電池とした。実施例 1 とは正、負極活物質が異なるだけで、構造は図 1 と同様である。

【0017】(比較例 2) 負極に EC/DEC 電解液を含浸させない場合は実施例 2 と同様に作製した。

【0018】これらの電池について、25 μA/cm<sub>2</sub> の電流密度で 3.7V まで充電し、同じ電流密度で 2.5V まで放電した初回の放電特性を図 4 に、またこの条件での充放電サイクル特性を図 5 に示す。これより、実施例 2 の電池系においても比較例 2 に比べて優れた放電容量とサイクル特性を示すことがわかった。

【0019】なお、負極に含まれる電解液は、EC が含有して電気化学的に安定であれば特にその他の溶液は限定されない。また負極に含まれる固体電解質も特に限定されず、無機系であってもよい。

【0020】

【発明の効果】上述したように、本発明は、正極と負極

の間に高分子固体電解質層を有する高分子固体電解質リチウム二次電池であって、前記負極は炭素材料と固体電解質と電解液とを含むものであり、該電解液はエチレンカーボネートを含むものであることを特徴とするため、負極中に炭素材料と固体電解質とエチレンカーボネートを含む電解液とを組合せることにより、高分子固体電解質リチウム二次電池において、実用的な放電容量と優れた充放電サイクル特性を合わせ持つことで、これまでにない全固体リチウム二次電池としての高信頼性と実用性を実現できる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】本発明の実施例における電池構造の断面図であ

る。

【図 2】本発明の実施例 1 と比較例 1 と従来例の放電特性曲線図である。

【図 3】本発明の実施例 1 と比較例 1 と従来例の充放電サイクル特性曲線図である。

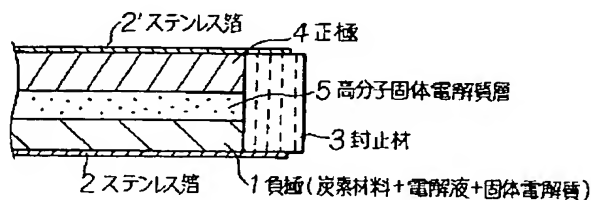
【図 4】本発明の実施例 2 と比較例 2 の放電特性曲線図である。

【図 5】本発明の実施例 2 と比較例 2 の充放電サイクル特性曲線図である。

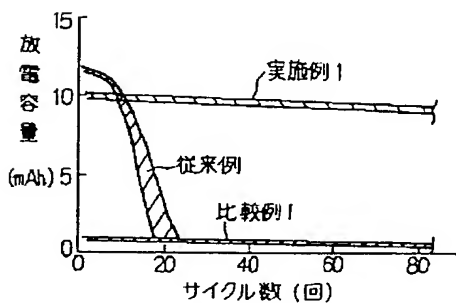
10 【符号の説明】

1 は負極、2, 2' はステンレス箔、3 は封止材、4 は正極、5 は高分子固体電解質層

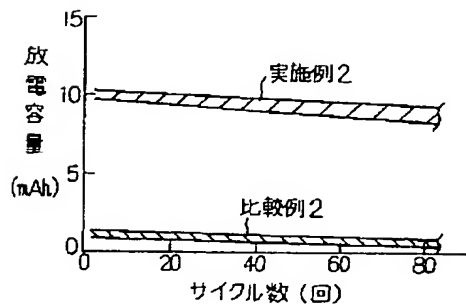
【図 1】



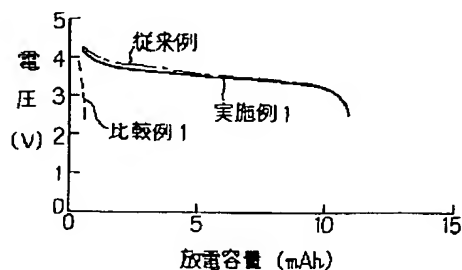
【図 3】



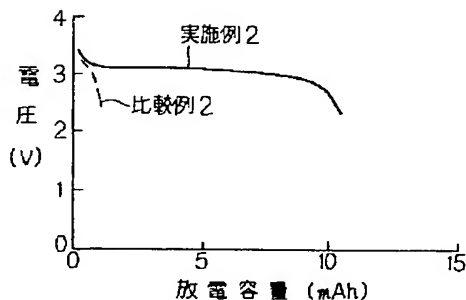
【図 5】



【図 2】



【図 4】



## フロントページの続き

- (72)発明者 中井 賢治  
東京都新宿区西新宿 2 丁目 1 番 1 号 新神  
戸電機株式会社内
- (72)発明者 早川 他▲く▼美  
東京都新宿区西新宿 2 丁目 1 番 1 号 新神  
戸電機株式会社内
- (72)発明者 小牧 昭夫  
東京都新宿区西新宿 2 丁目 1 番 1 号 新神  
戸電機株式会社内
- (72)発明者 笹岡 三千雄  
徳島県徳島市川内町加賀須野463番地 大  
塚化学株式会社徳島研究所内
- (72)発明者 中長 偉文  
徳島県徳島市川内町加賀須野463番地 大  
塚化学株式会社徳島研究所内
- (72)発明者 犬伏 昭嘉  
徳島県徳島市川内町加賀須野463番地 大  
塚化学株式会社徳島研究所内
- (72)発明者 渡辺 信淳  
京都府京都市うぐいす台136番地
- (72)発明者 鄭 容宝  
京都府京都市上京区千本通出水下る十四軒  
町394番地